SPW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants:

T. OKUMURA, et al.

Application No:

10/717,645

Filed:

NOVEMBER 21, 2003

For:

BORON-CONTAINING COMPOUND, ION-CONDUCTIVE POLYMER AND POLYELECTROLYTE FOR ELECTRO-

CHEMICAL DEVICES

Group AU:

1713

Examiner:

Michael Bernshteyn

Allowed:

FEBRUARY 8, 2007

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop: ISSUE

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, Virginia 22313-1450

April 27, 2007

SIR:

Pursuant to the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, Applicants hereby claim the right of priority based on Japanese Patent Application No. 2002-337789, filed in Japan on November 21, 2002.

A certified copy of the above-identified Japanese patent application is filed concurrently herewith.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

William I. Solomon

Registration No. 28,565

WIS/ksh 1300 N. Seventeenth Street Suite 1800 Arlington, Virginia 22209

Tel: 703-312-6600 Fax: 703-312-6666



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されてる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed th this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年11月21日

出願番号 pplication Number:

特願2002-337789

り条約による外国への出願 明いる優先権の主張の基礎 いる出願の国コードと出願

J P 2 0 0 2 - 3 3 7 7 8 9

country code and number bur priority application, used for filing abroad to the Paris Convention, is

願 人

icant(s):

株式会社日立製作所 日本油脂株式会社

2007年 4月23日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 中鸠



【書類名】

特許願

【整理番号】

NT02P0706

【提出日】

平成14年11月21日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

CO8G 65/321

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製

作所 日立研究所内

【氏名】

奥村 壮文

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製

作所 日立研究所内

【氏名】

西村 伸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製

作所 日立研究所内

【氏名】

岩安 紀雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区矢向4-32-14-402

【氏名】

横山 晶一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9

【氏名】

矢部 健

【特許出願人】

【識別番号】

000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【特許出願人】

【識別番号】 000004341

【氏名又は名称】 日本油脂株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】

03-3661-0071

【選任した代理人】

【識別番号】 100086656

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 恭助

【電話番号】 03-3661-0071

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081423

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003094

【包括委任状番号】 9403294

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学デバイス用含ホウ素化合物、イオン伝導性高分子及び 高分子電解質

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (式1)で示される電気化学デバイス用重合性含ホウ素化合物。

【化1】

$$Z_1$$
— $(AO)_1$ — O — B
 O — $(AO)_m$ — Z_2
 O — $(AO)_n$ — Z_3

B:ホウ素原子

 Z_1 , Z_2 , Z_3 ; Z_3 ; Z_4 Z_5 Z_5

AO: 炭素数 $1 \sim 6$ のオキシアルキレン基で、 1 種または 2 種以上からなる。 1 , m , n : オキシアルキレン基の平均付加モル数で 0 より大きく 4 未満であり、かつ 1 + m + n が 1 以上である。

【請求項2】 請求項1記載の含ホウ素化合物を重合させて得られる重合体を含む電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【請求項3】 請求項1記載の含ホウ素化合物を重合させて得られる重合体および電解質塩を含む電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【請求項4】 (式2)で示される含ホウ素化合物と(式3)で示される含ホウ素化合物を含み、(式2)の化合物と(式3)の化合物とのモル比((式3)が化合物のモル数)/((式2)の化合物のモル数)で0.1~4である電気化学デバイス用重合性組成物。

【化2】

$$O$$
— $(AO)_q$ — Z_5
 Z_4 — $(AO)_p$ — O — B
 O — $(AO)_r$ — Z_6
 O — $(AO)_\beta$ — R_2
 R_1 — $(AO)_\alpha$ — O — B
 O — $(AO)_v$ — R_3

B:ホウ素原子

 Z_4 , Z_5 , Z_6 ; アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 $1 \sim 1$ 0 の炭化水素基で、 Z_1 , Z_2 , Z_3 の少なくとも1 つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

R₁, R₂, R₃: 炭素数1~10の炭化水素基

AO: 炭素数 $1\sim 6$ のオキシアルキレン基で、 1 種または 2 種以上からなる。 p , q , r , α , β , γ : オキシアルキレン基の平均付加モル数で 0 より大きく 4 未満であり、かつ p+q+r , $\alpha+\beta+\gamma$ がそれぞれ 1 以上である。

【請求項5】 請求項4記載の重合性組成物を重合させて得られる重合体を含む 電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【請求項6】 請求項4記載の重合性組成物を重合させて得られる重合体および 電解質塩を含む電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【請求項7】請求項3ないし6記載のイオン伝導性高分子電解質において、前記電解質塩がLiPF6、LiN (CF3SO2) 2、LiClO4、LiBF4、LiAsF6、LiI、LiBr、LiSCN、Li2B10Cl10、LiCF3CO2の少なくとも1つである電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学デバイス用含ホウ素化合物、重合性組成物及びイオン伝導 性高分子電解質に関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から、液状の電解質が用いられている。しかしながら、液漏れによる機器の損傷の恐れがあるなどの問題があった。

[0003]

これに対し、最近では、無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子などの固体 電解質を用いた二次電池が提案されている。これら固体電解質を用いることで、 従来のカーボネート系溶媒を用いた液状の電解質を用いた場合に比べ、カーボネ ート系溶媒の液漏れが無く、電解質への着火性低減が可能になることから、デバ イスの信頼性、安全性が向上する。

[0004]

また、有機高分子は、一般に加工性、成形性に優れ、得られる電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなるなどの点からその進展が期待されている。

[0005]

しかしながら、上述したような有機高分子は、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。たとえば、ポリエチレンオキシドに特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子電解質に応用する試みが広く知られている(例えば特開2002-158039号公報)。

[0006]

また、特開2001-72877号公報には、含ホウ素重合性モノマーと他の 重合性モノマーとの共重合体が開示されている。この重合体は電荷キャリアの輸 率向上が可能なイオン伝導性物質であり、これを用いた高分子電解質及び電気化 学デバイスが開示されている。

[0007]

しかし、上記の具体的に挙げられている高分子電解質を用いてもリチウムイオン ン二次電池の電解質として実用的に必要なイオン伝導度の値は得られていない。

[0008]

【特許文献1】特開2002-158039号公報(要約)

【特許文献 2】 特開 2 0 0 1 - 7 2 8 7 7 号公報 (要約)

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、安全性およびイオン伝導度の 高く、両者の併せ持つ新規な含ホウ素化合物および含ホウ素イオン伝導性高分子 電解質を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明は、(式1)で示される含ホウ素化合物およびイオン伝導性高分子電解質 を提供するものである。

【化3】

$$Z_1$$
— $(AO)_1$ — O — B
 O — $(AO)_m$ — Z_2
 O — $(AO)_n$ — Z_3

B:ホウ素原子

21,21,23;アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 1~10の炭化水素基で、21,22,21の1つ又は2つが上記アクリロイル基また はメタクリロイル基を有する有機基である。

AO:炭素数1~6のオキシアルキレン基で、1種または2種以上からなる。 1,m,n:オキシアルキレン基の平均付加モル数で0より大きく4未満であり、 かつ1+m+nが1以上である。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

また、本発明は、(式2)及び(式3)で示される含ホウ素化合物の重合性組 成物、およびイオン伝導性高分子電解質を提供するものである。

[0012]

【化4】

$$Z_4$$
— $(AO)_p$ — O — B
 O — $(AO)_q$ — Z_5
 O — $(AO)_r$ — Z_6
 O — $(AO)_r$ — Z_6
 O — $(AO)_\beta$ — Z_6
 O — $(AO)_\beta$ — Z_6
 O — $(AO)_\gamma$ — Z_6
 O — $(AO)_\gamma$ — Z_6

B:ホウ素原子

 Z_4 , Z_5 , Z_6 ; アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 $1\sim 10$ の炭化水素基で、 Z_1 , Z_2 , Z_3 の少なくとも 1 つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

R₁, R₂, R₃: 炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基

AO: 炭素数 $1 \sim 6$ のオキシアルキレン基で、1 種または 2 種以上からなる。 p, q, r, α , β , γ : オキシアルキレン基の平均付加モル数で 0 より大きく 4 未満であり、かつ p+q+r, $\alpha+\beta+\gamma$ がそれぞれ 1 以上である。

[0013]

本発明の範囲を満足する化合物、または組成物を重合させて得られる重合体を含むイオン伝導性高分子電解質を用いると、オキシアルキレン基の付加モル数が少なく、エーテル酸素に配位結合したリチウムイオンが容易に移動でき、イオン伝導度が高くなる。

[0014]

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[0015]

本発明における(式1)、(式2)および(式3)に示す化合物は炭素数1~6のオキシアルキレン基を有する。1分子中のオキシアルキレン基は1種または2種以上を用いても良い。

[0016]

オキシアルキレン基としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン 基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられる。炭素数2~ 4が好ましく、オキシエチレン基またはオキシプロピレン基が特に好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

(式 1)中の Z_1 , Z_2 , Z_3 の 1 つ又は 2 つはアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基であって、他の 1 つ又は 2 つは炭素数 $1\sim 1$ 0 の炭化水素基である。

[0018]

(式2)中の Z_4 , Z_5 , Z_6 はアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基または炭素数 $1\sim10$ の炭化水素基である。これらのうち1つ以上は上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基であり、好ましくは全てがアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

[0019]

アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基としては、末端にアクリロイル基、メタクリロイル基を持つ有機基であり、好ましくはアクリロイル基またはメタクリロイル基が挙げられる。重合性二重結合を有する有機基を本発明の範囲にすることによって、電気特性が良好で、取り扱い性の良好な電解質を得ることができる。

[0020]

(式3)中のR₁, R₂, R₃は炭素数1~10の炭化水素基である。この炭化水素基の炭素数は1~10であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基などが挙げられる。炭素数4以下の炭化水素基が好ましく、炭素数1であるメチル基が特に好ましい。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

(式1)中の1、m、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数である。1、m、nは0より大きく4未満であり、好ましくは1~3である。l+m+nは1

以上であり、好ましくは3~9である。

$[0\ 0\ 2\ 2]$

(式 2) および (式 3) 中の p 、 q 、 r 、 α 、 β 、 γ はオキシアルキレン基の 平均付加モル数である。p、q、r、 α 、 β 、 γ は0より大きく4未満であり、 好ましくは 1 ~ 3 である。 p + q + r および α + β + γ はそれぞれ 1 以上であり 、好ましくは3~9である。

[0023]

(式1)、(式2)および(式3)の含ホウ素化合物は公知の方法によって製 造することができ、また下記の方法で製造することができる。水酸基を持つオキ シアルキレン化合物に、ホウ酸、無水ホウ酸、ホウ酸アルキル等のホウ素化合物 を加え、50~200℃にて乾燥ガス通気下で減圧によるホウ酸化エステル反応 化することで得られる。例えば反応温度60~120℃、乾燥空気を適当量通気 しつつ、撹拌しながら2~12時間、1.33~66.7kPa(10~500 mmHg)の減圧下において脱水もしくは脱揮発分操作をすることで含ホウ素化 合物が生成する。特に含有水分の低減等を考慮するとホウ酸トリアルキル、その 中でもホウ酸トリメチルを用いて製造することが好ましい。また特にホウ酸トリ アルキルを用いる場合には、水酸基を持つオキシアルキレン化合物3.0mol に対して1.0mol~10molのホウ酸トリアルキルを用いて、ホウ酸エス テル交換反応によって発生する揮発分および過剰のホウ酸トリアルキルを留去し て製造することが好ましい。

$[0\ 0\ 2\ 4]$

(式2)の化合物と(式3)の化合物と混合比率は、モル比((式3)の化合 物のモル数) / ((式2) の化合物のモル数) の値が $0.1 \sim 4$ 、好ましくは0.5~3、特に1~2.5の範囲が好ましい。このモル比が0.1より低くなる と機械的強度が増加し、柔軟性が乏しくなり、電解質膜の成形性が難しくなる。 また、このモル比が4を超えると、機械的強度が低下し、取り扱いが難しくなる

[0025]

(式1)の含ホウ素化合物の重合体、(式2)の化合物と(式3)の化合物と

の混合物の重合体を得る方法は、公知の方法を用いて得ることができる。例えば、可視光、紫外線、電子線、熱等のエネルギーを使用し、適宜重合開始剤などを用いても良い。イオン重合、ラジカル重合のいずれによっても上記重合体を得ることができる。

[0026]

本発明において、(式1)に示す含ホウ素化合物、または(式2)と(式3)に示す含ホウ素化合物の混合物よりその重合体を作成するに際して、重合開始剤を使用しても、使用しなくても良く、作業性や重合の速度の点からラジカル重合開始剤を使用した熱ラジカル重合が好ましい。

[0027]

ラジカル重合開始剤としては、tーブチルパーオキシピバレート、tーヘキシ ルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノ ンパーオキサイド、1. 1 ービス(t ーブチルパーオキシ)-3, 3, 5 ートリ メチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチルー4, 4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) バレレート、t - ブチルハイド ロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン -2.5-ジハイドロパーオキサイド、ジーt-ブチルパーオキサイド、t-ブ チルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、α, α´ービス(tーブ チルパーオキシーm-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-)ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ(t-ブチ ルパーオキシ) ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、 t ーブチルパーオキシイ ソプロピルカーボネート等の有機過酸化物や、2.2^-アゾビスイソブチロニ トリル、2, 2′ーアゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2′ーアゾビ ス (4-x)キシー2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4 - i メチルバレロニトリル)、1, 1' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 ーカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェ ニルアゾー4-メトキシー2.4-ジメチルーバレロニトリル、2.2′ーアゾ ビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2′-ア ゾビス [N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン] 二塩酸

塩、2.2′-アゾビス[N-ヒドロキシフェニル]-2-メチルプロピオンア ミジン] 二塩酸塩、2, 2′-アゾビス「2-メチル-N-(フェニルメチル) プロピオンアミジン] 二塩酸塩、2,2′-アゾビス[2メチル-N-(2-フ 。ロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2´ーアゾビス(2-メチル プロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2 $^{\prime}$ - アゾビス [N-(2-ヒドロキシエチル) -2-メチルプロピオンアミジン] 二塩酸塩、2, 2′-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2^-アゾビス [2-(2-1)] (2-1) アゾビス [2-(2-1)] 二塩酸塩、2, 2¹ -アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2′-アゾビス [2-(3, 4, 5, 6 ーテトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2′ーアゾビ ス[2-(5-)]といっている。[4,5,6-]テトラヒドロピリミジン[2-] ν) プロパン] 二塩酸塩、2, 2′-アゾビス $\{2-[1-(2-ヒドロキシエ$ チル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル] プロパン | 二塩酸塩、2, 2′ - アゾビ -メチル-N-[1, 1-ヒ、ス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド \setminus 、2,2'ーアゾビス[2-メ チルーN-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2′-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド) ジハイドレート、2, 2´ーアゾビス(2, 4 <u>, 4-トリメチルペンタン)、2,2′-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジ</u> メチル、2, 2 $^{\prime}$ - アゾビスイソブチレート、4, 4 $^{\prime}$ - アゾビス(4 - シアノ 吉草酸)、2,2′-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル] 等のアゾ化合物が挙げられる。

[0028]

ラジカル重合開始剤を用いた重合体の作製は、通常行われている温度範囲およ び重合時間で行うことができる。

[0029]

電気化学デバイスに用いられる部材を損なわない目的から、分解温度および速

度の指標である10時間半減期温度範囲として30~90℃のラジカル重合開始 剤を用いるのが好ましい。本発明における開始剤配合量は、前記重合性官能基1 molに対し0.01mol%以上10mol%以下である。好ましくは0.1 mol%以上5mol%以下である。

[0030]

本発明における電解質塩としては、本発明のオキシアルキレン基を有する含ホウ素化合物およびその化合物を重合させた高分子に可溶のものならば特に問わないが、以下に挙げるものが好ましい。即ち、金属陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロメタンスルフォニドイミド酸イオン、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、ア、ア、8、8ーテトラシアノーpーキノジメタンイオン、低級脂肪族カルボン酸イオンから選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。金属陽イオンとしてはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属がある。電解質濃度はイオン伝導性高分子内オキシアルキレン基中エーテル酸素原子の総モル数に対して、モル比(電解質塩のモル数)/(オキシアルキレン基中エーテル酸素原子の総モル数)の値が0.0001~1、好ましくは0.001~0.5の範囲がよい。この値が1を超えると加工性、成形性及び得られた高分子電解質の機械的強度が低下する。

[0031]

本発明の高分子電解質は、特に2次電池用電解質として有用である。

[0032]

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの 実施例に限定されるものではない。なお、本実施例では、特に断りの無い限り、 アルゴン雰囲気下で試料調製およびイオン伝導度評価を行った。また、各実施例 および各比較例において電解質塩配合濃度はイオン伝導性高分子内オキシアルキ レン基中エーテル酸素原子の総モル数に対して、モル比(電解質塩のモル数)/

(オキシアルキレン基中エーテル酸素原子の総モル数)の値が0.125になる よう調整した。また、本発明における実施例および比較例一覧表を表1に示した

[0033]

【表 1】

表

				_		_	_																		\neg					
極	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1	1	0	i	1	0	ı	l	0	ı	1	0	1	3	0	I	•	0	1	1	0	ı	1	0	ı	i	0	ı	1
電解質塩	LiPF ₆	ı	0	ı	ı	0	ı	ı	0	;	ī	0	-	į	0	I	1	0	-	1	0	-	ı	0	1	1	0	1	ı	1
	LiBF₄	0	-	ı	0	1		0	_	1	0	1	1	0	1	_	0		-	0	1	1	0	-	ı	0	1	ı	t	1
中炭素数	2	1	ı	ı	ţ	1	1	0	0	0	1	1	ŀ	1	ţ	ŧ	0	0	0	1	ł	-	-	1	1	0	0	0	-	1
オキシアルキレン基中炭素数	3		1	1	0	0	0	ı	-	1	ı	1	1	0	0	0	_		_		1	1	0	0	0	ı	ļ		1	ī
オキシア	4	0	0	0	1	1	1	-	1	L	0	0	0	1	1	1	l	i	1	0	0	0	-	-	1	-	28-8	-	-	-
(式3)モル数	(mmol)	ı	-	1	1	1	-	1	1	ı	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	1	-
(式2)モル数	(lomm)		1	1	1	ı	1	1	ı	1	10	10	10	10	10	01	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	1	1
(式1)モル数	(lomm)	01	10	10	9	9	9	10	01	10	1	1	ı	ı		l	1	1	1	1	l	1	1	_	1	1	1	1	!	
1	一米陪包	-	2	က	43	2	9	7	8	6	10	F	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	比較例1	比較例2

[0034]

○評価方法

<イオン伝導度>:イオン伝導度の測定は、25℃において高分子電解質をス テンレス鋼電極で挟み込むことで電気化学セルを構成し、電極間に交流を印加し て抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用いて行い、コール・コールプロ ットの実数インピーダンス切片から計算した。

[0035]

(実施例1)

ジブチレングリコールモノメタクリレート230g(1.0モル)とトリブチ レングリコールモノメチルエーテル496g(2.0モル)にホウ酸トリメチル 207.6g(2.0モル)を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下60℃で 1時間保持した後、75℃まで昇温させ、75℃になった後系内を徐々に減圧し た。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を6時間保持し、ホウ酸 エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチル を除去した。その後ろ過して(式1)に示す重合性含ホウ素化合物A720gを 得た。得られた重合性含ホウ素化合物Aの赤外吸収スペクトルを測定し、330 0 c m-lの水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

[0036]

次に、重合性含ホウ素化合物 A 7. 3 4 g (10 m m o 1)、2, 2′ーアゾ ビスイソブチロニトリル7. 34mg、および電解質塩としてLiBF4を混合 した。続いて、この溶液をポリテトラフロロエチレン製ボート中に流し込み、8 0℃で6時間保持することで高分子電解質を得た。

[0037]

このようにして得られた電解質の膜を直径1cmの円盤状に切り抜き、これを 一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25℃で前記のイオン伝導度測定法によ りイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.1mS/cmであり、後述する比 較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0038]

(実施例2)

実施例1において、電解質塩としてLiBF4の代わりにLiPF6を用いるこ と以外は、実施例1と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法により

イオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.2mS/cmであり、後述する比較 例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0039]

(実施例3)

実施例1において、電解質塩としてLiBF4の代わりにLiN (CF3SO2)2を用いること以外は、実施例1と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様 な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1. 4 m S / c m であり 、後述する比較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0040]

(実施例4)

ジプロピレングリコールモノメタクリレート202g(1.0モル)とトリプ ロピレングリコールモノメチルエーテル412g(2.0モル)にホウ酸トリメ チル207.6g(2.0モル)を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下60 ℃で1時間保持した後、75℃まで昇温させ、75℃になった後系内を徐々に減 圧した。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を6時間保持し、ホ ウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメ チルを除去した。

その後ろ過して(式1)に示す重合性含ホウ素化合物 B 6 1 0 g を得た。得ら れた重合性含ホウ素化合物 B の赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 cm^{-1} の 水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。次に、重合性含ホウ素化合物B 6. 22g (10mmol)、2, 2′-アゾビスイソブチロニトリル6. 22 mg、および電解質塩としてLiBF₄を混合した。続いて、この溶液をポリテ トラフロロエチレン製ボート中に流し込み、80℃で6時間保持することで高分 子電解質を得た。

[0041]

このようにして得られた電解質の膜を直径1cmの円盤状に切り抜き、これを 一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25℃で前記のイオン伝導度測定法によ りイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.4mS/cmであり、後述する比 較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0042]

(実施例5)

実施例 4 において、電解質塩としてL i BF_4 の代わりにL i PF_6 を用いること以外は、実施例 4 と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1 . 4 m S / c m v であり、後述する比較例 $1\sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0043]

(実施例6)

実施例 4 において、電解質塩としてL i BF_4 の代わりにL i N (CF_3SO_2) 2 を用いること以外は、実施例 4 と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1 . 5 m S / c m であり、後述する比較例 1 ~ 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0044]

(実施例7)

ジエチレングリコールモノメタクリレート174g(1.0モル)とトリエチレングリコールモノメチルエーテル328g(2.0モル)にホウ酸トリメチル207.6g(2.0モル)を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下60℃で1時間保持した後、75℃まで昇温させ、75℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。

その後ろ過して(式 1)に示す重合性含ホウ素化合物 C 4 9 5 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物 C の赤外吸収スペクトルを測定し、3 3 0 0 c m $^{-1}$ の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。次に、重合性含ホウ素化合物 C 5. 1 0 g (1 0 mm o 1)、2, 2′-アゾビスイソブチロニトリル 5. 1 0 mg、および電解質塩として L i B F 4 を混合した。続いて、この溶液をポリテトラフロロエチレン製ボート中に流し込み、8 0 C で 6 時間保持することで高分子電解質を得た。

[0045]

このようにして得られた電解質の膜を直径1 c mの円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25℃で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.6 m S / c m であり、後述する比較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0046]

(実施例8)

実施例 7 において、電解質塩としてL i BF_4 の代わりにL i PF_6 を用いること以外は、実施例 7 と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1 . 8 m S / c m であり、後述する比較例 $1 \sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0047]

(実施例9)

実施例 7 において、電解質塩としてL i B F_4 の代わりにL i N (C F_3 S O_2) 2 を用いること以外は、実施例 7 と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 2 . 0 m S / c m v あり、後述する比較例 1 v v に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0048]

(実施例10)

ジブチレングリコールモノメタクリレート690g(3.0mol)にホウ酸トリメチル207.6g(2.0mol)を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、75℃まで昇温させ、75℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。

その後ろ過して(式 2)に示す重合性含ホウ素化合物(ジブチレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) D 6 8 5 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物 D の赤外吸収スペクトルを測定し、3 3 0 0 c m^{-1} の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

[0049]

次に、トリブチレングリコールモノメチルエーテル744g(3.0 mol)にホウ酸トリメチル207.6g(2.0 mol)を加えた。攪拌しながら乾燥窒素雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、120℃まで1時間かけて昇温させ、120℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を3時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。

その後ろ過して(式 3)に示す含ホウ素化合物(トリブチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) E740g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物 E の赤外吸収スペクトルを測定し、 3300 c m⁻¹ の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

[0050]

次に、重合性含ホウ素化合物(ジブチレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) D 6. 98g(10mmol)と含ホウ素化合物(トリブチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) E 7. 52g(10mmol)、2,2′ーアゾビスイソブチロニトリル6.98mg、および電解質塩としてLiBF4を混合した。続いて、この溶液をポリテトラフロロエチレン製ボート中に流し込み、80℃で6時間保持することで高分子電解質を得た。

[0051]

このようにして得られた電解質の膜を直径 1 cm の円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25 C で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.1 mS/cm であり、後述する比較例 $1 \sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0052]

(実施例11)

実施例10において、電解質塩として $LiBF_4$ の代わりに $LiPF_6$ を用いること以外は、実施例10と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.1mS/cmであり、後述する比較例 $1\sim2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0053]

(実施例12)

実施例10において、電解質塩として $LiBF_4$ の代わりに $LiN(CF_3SO_2)$ 2を用いること以外は、実施例10と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.1mS/cmであり、後述する比較例 $1\sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0054]

(実施例13)

ジプロピレングリコールモノメタクリレート606g(3.0mol)にホウ酸トリメチル207.6g(2.0mol)を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、75℃まで昇温させ、75℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。

その後ろ過して(式 2)に示す重合性含ホウ素化合物(ジプロピレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物) F600g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物 F の赤外吸収スペクトルを測定し、3300 c m⁻¹の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

[0055]

次に、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル618g(3.0mol)にホウ酸トリメチル207.6g(2.0mol)を加えた。攪拌しながら乾燥窒素雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、120℃まで1時間かけて昇温させ、120℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を3時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して(式3)に示す含ホウ素化合物(トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物)G610gを得た。得られた重合性含ホウ素化合物Gの赤外吸収スペクトルを測定し、3300cm $^{-1}$ の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

[0056]

[0057]

続いて、この溶液をポリテトラフロロエチレン製ボート中に流し込み、80%で 6時間保持することで高分子電解質を得た。このようにして得られた電解質の膜を直径 1 cmの円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25%で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.2 mS/cmであり、後述する比較例 $1\sim2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0058]

(実施例14)

実施例13において、電解質塩として $LiBF_4$ の代わりに $LiPF_6$ を用いること以外は、実施例13と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.2mS/cmであり、後述する比較例 $1\sim2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0059]

(実施例15)

実施例 1 3 において、電解質塩としてL i B F 4 の代わりにL i N (C F 3 S O 2) 2 を用いること以外は、実施例 1 3 と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1 . 2 m S / c m であり、後述する比較例 1 \sim 2 に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0060]

(実施例16)

ジエチレングリコールモノメタクリレート $5\ 2\ 2\ g$ (3.0 m o 1) にホウ酸トリメチル $2\ 0\ 7$.6 g (2.0 m o 1) を加えた。攪拌しながら乾燥空気雰囲気下 $6\ 0$ \mathbb{C} まで昇温させた。 $6\ 0$ \mathbb{C} で 1 時間保持した後、 $7\ 5$ \mathbb{C} まで昇温させ、

75℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後ろ過して(式2)に示す重合性含ホウ素化合物(ジエチレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物)H515gを得た。得られた重合性含ホウ素化合物Hの赤外吸収スペクトルを測定し、3300cm $^{-1}$ の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

次に、トリエチレングリコールモノメチルエーテル492g(3.0 mol)にホウ酸トリメチル207.6g(2.0 mol)を加えた。攪拌しながら乾燥窒素雰囲気下60℃まで昇温させた。60℃で1時間保持した後、120℃まで1時間かけて昇温させ、120℃になった後系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa(20mmHg)以下の状態を3時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。

その後ろ過して(式 3) に示す含ホウ素化合物(トリエチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) I 4 8 5 g を得た。得られた重合性含ホウ素化合物 I の赤外吸収スペクトルを測定し、3 3 0 0 c m⁻¹の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。

[0062]

次に、重合性含ホウ素化合物(ジエチレングリコールモノメタクリレートのホウ酸エステル化物)H5.30g(10mmo1)と含ホウ素化合物(トリエチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物)I5.00g(10mmo1)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5.30mg、および電解質塩として $LiBF_4$ を混合した。続いて、この溶液をポリテトラフロロエチレン製ボート中に流し込み、80℃で6時間保持することで高分子電解質を得た。

[0063]

このようにして得られた電解質の膜を直径1 c mの円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25℃で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.3 m S / c m であり、後述する比

較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0064]

(実施例17)

実施例16において、電解質塩として $LiBF_4$ の代わりに $LiPF_6$ を用いること以外は、実施例16と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.3mS/cmであり、後述する比較例 $1\sim2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0065]

(実施例18)

実施例 16 において、電解質塩として L i BF_4 の代わりに L i N (CF_3SO_2) 2 を用いること以外は、実施例 16 と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.3 m S / c m であり、後述する比較例 $1\sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0066]

(実施例19)

実施例 10 において、含ホウ素化合物(トリブチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物) E配合量を 7.52g (10 mm o 1) にかえて 15.0g (20 mm o 1) とすること以外は、実施例 10 と全く同様に行い、高分子電解質を得た。

[0067]

このようにして得られた電解質の膜を直径 1 cm の円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25 で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.4 mS/cm であり、後述する比較例 $1 \sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0068]

(実施例20)

実施例19において、電解質塩として $LiBF_4$ の代わりに $LiPF_6$ を用いること以外は、実施例19と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.4mS/cmであり、後述する

比較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0069]

(実施例21)

[0070]

(実施例22)

実施例13において、含ホウ素化合物(トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物)G配合量を6.26g(10mmol)にかえて12.5g(20mmol)とすること以外は、実施例13と全く同様に行い、高分子電解質を得た。

[0071]

このようにして得られた電解質の膜を直径 1 cm の円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25 C で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.6 mS/cm であり、後述する比較例 $1 \sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0072]

(実施例23)

[0073]

(実施例24)

 り、後述する比較例1~2に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0074]

(実施例25)

実施例16において、含ホウ素化合物(トリエチレングリコールモノメチルエーテルのホウ酸エステル化物)I配合量を5.00g(10mmol)にかえて10.0g(20mmol)とすること以外は、実施例16と全く同様に行い、高分子電解質を得た。

[0075]

このようにして得られた電解質の膜を直径 1 cm の円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25 C で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 1.8 mS/cm であり、後述する比較例 $1 \sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0076]

(実施例26)

実施例25において、電解質塩として $LiBF_4$ の代わりに $LiPF_6$ を用いること以外は、実施例25と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は1.8mS/cmであり、後述する比較例 $1\sim2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0077]

(実施例27)

実施例 25 において、電解質塩として $LiBF_4$ の代わりに $LiN(CF_3SO_2)$ 2 を用いること以外は、実施例 25 と全く同様に行い、高分子電解質を得、同様な測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は 2.0 m S/c m であり、後述する比較例 $1\sim 2$ に比べて高いイオン伝導度が得られた。

[0078]

(比較例1)

出発物質として日本油脂 (株) 製ブレンマーPE-350 (ポリエチレングリコール (350) モノメタクリレート) 1308g (3.0モル) に無水ホウ酸34.8g (0.5モル) を加え、乾燥空気雰囲気下70℃まで昇温させた。7

0℃となったのちに系内を徐々に減圧し、圧力2.67kPa (20mmHg) 以下の状態を15時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。

[0079]

その後濾過することで重合性含ホウ素化合物 J が得られた。次に、重合性含ホウ素化合物 J 4. 00 g に、電解質塩として L i N (C F $_3$ S O $_2$) $_2$ を 2. 5 8 g 添加 し、均一に溶解させた後、ポリテトラフロロエチレン製ボート中に流し込み、80℃で6時間保持することで高分子電解質を得た。

[0080]

このようにして得られた電解質の膜を直径1 c mの円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25℃で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は0.025 m S / c mであった。

[0081]

(比較例2)

出発物質として分子量 550のメトキシポリエチレングリコール 550 g(1.0 モル)に無水ホウ酸 11.6 g(0.167 モル)を加え、窒素ガス雰囲気下 110 でまで昇温させた。 110 でとなったのちに系内を徐々に減圧し、圧力2.67 k P a(20 mm H g)以下の状態を 3 時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。

[0082]

[0083]

このようにして得られた電解質の膜を直径1 c mの円盤状に切り抜き、これを一対のステンレス電極に挟み込んだ後、25℃で前記のイオン伝導度測定法によりイオン伝導度を求めた。イオン伝導度は0.020 m S / c mであった。

[0084]

以上説明した実施例と比較例について整理すると、表2のとおりである。

[0085]

【表2】

表 2

実施例	初回放電 容量(mAh)	サイクル 寿 命(回)	高率 放電特性(%)				
1	1	138	80				
2	1	138	80				
3	1	138	80				
4	1	140	80				
5	1	140	85				
6	1	140	85				
7	1	150	85				
8	1	150	85				
9	1	150	85				
10	1.1	150	88				
11	1.1	175	88				
12	1.1	175	88				
13	1.2	175	88				
14	1.2	188	90				
15	1.2	188	90				
16	1.3	188	90				
17	1.3	190	92				
18	1.3	200	92				
19	1.4	210	92				
20	1.4	210	92				
21	1.6	215	95				
22	1.6	215	95				
23	1.6	225	95				
24	1.8	225	95				
25	1.8	240	95				
26	1.8	240	95				
27	1.8	250	95				
比較例1	0.00009	3	5				
比較例2	0.0009	10	10				

[0086]

【発明の効果】

本発明によれば、イオン伝導性の高い高分子電解質を得ることができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】イオン伝導性の高いイオン伝導性高分子電解質を背蔵することがで きる含ホウ素化合物及びその高分子を提供すること。

【解決手段】 (式1) で示される重合性含ホウ素化合物又はその重合体、もしくは(式2) の化合物と(式3) の化合物の重合体ならびにそれらの重合体と電解質塩とを含む電気化学デバイス用高分子電解質。

【化5】

$$Z_1$$
— $(AO)_1$ — O — B
 O — $(AO)_m$ — Z_2
 O — $(AO)_n$ — Z_3

B:ホウ素原子

 Z_1, Z_2, Z_3 ; アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 $1 \sim 1$ 0 の炭化水素基で、 Z_1, Z_2, Z_3 の 1 つ又は 2 つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

AO: 炭素数1~6のオキシアルキレン基で、1種または2種以上からなる。

1,m,n:オキシアルキレン基の平均付加モル数で0より大きく4未満であり、かつ1+m+nが1以上である。

【化6】

$$O$$
— $(AO)_q$ — Z_5
 Z_4 — $(AO)_p$ — O — B
 O — $(AO)_r$ — Z_6
 O — $(AO)_\beta$ — R_2
 R_1 — $(AO)_\alpha$ — O — B
 O — $(AO)_v$ — R_3

B:ホウ素原子

 Z_4 , Z_5 , Z_6 ; アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基又は炭素数 $1\sim 10$ の炭化水素基で、 Z_1 , Z_2 , Z_3 の少なくとも 1 つが上記アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する有機基である。

R₁, R₂, R₃: 炭素数1~10の炭化水素基

AO:炭素数 $1\sim 6$ のオキシアルキレン基で、1種または2種以上からなる。 p,q,r, α , β , γ :オキシアルキレン基の平均付加モル数で0より大きく4未満であり、かつp+q+r, $\alpha+\beta+\gamma$ がそれぞれ1以上である。

【選択図】なし

特願2002-337789

出願人履歴情報

識別番号

[000005108]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

氏 名

株式会社日立製作所

2. 変更年月日

2004年 9月 8日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号

氏 名

株式会社日立製作所

特願2002-337789

出願人履歴情報

識別番号

[000004341]

1. 変更年月日

1994年11月 9日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

氏 名

日本油脂株式会社